PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-000716

(43)Date of publication of application: 06.01.1995

(51)Int.CI.

B01D 21/18

B01D 21/24 CO2F 1/40

(21)Application number : 05-170780

(71)Applicant: ENVIREX INC

(22)Date of filing:

04.06.1993

(72)Inventor: CASPER THOMAS J

DOBBECK PETER G KOEHLER FRANKLIN J RASPER SUSAN M

THOMAS JOHN

(30)Priority

Priority number : 92 897279

Priority date: 11.06.1992

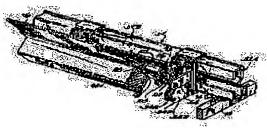
Priority country: US

(54) BUOYANT CEILING WIPER FOR STACKED TANK TYPE PURIFYING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sludge collecting mechanism suitable for scraping a ceiling of a lower tank by including an endless chain loop in the lower tank, a buoyant member held by the chain loop and an elastic member for scraping the ceiling as a mechanism for scraping the ceiling of the lower tank.

CONSTITUTION: This buoyant ceiling wiper for stacked tank type purifying device is provided with the endless chain loop driven in the lower tank, the buoyant member 94 extending in the transverse direction and the elastic member 96 for scraping the ceiling extending in the transverse direction as the mechanism for scraping the ceiling of the lower tank. The buoyant member 94 is freely revolvably attached to a prescribed pair of vane adaptors 54 which constitutes the components of the endless chain loop and is fixed with a collecting vane 52, coming close to the rear surface 52B of the collecting vane 52. The elastic member 96 for scraping the ceiling is attached to the each buoyant member 94 so as to be



movable together with the buoyant member 94 to the vane adaptor 54. Then, the buoyancy of the respective buoyant members 94 energizes the elastic member 96 for scraping the ceiling attached to the buoyant member with respect to the ceiling of the lower tank.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection]

.

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170780

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 7 F 15/00		庁内整理番号 9049-4H	FI		技術表示箇所
C 0 7 C 211/20 213/00 215/20 215/20)")	9280-4H 7457-4H 7457-4H			
			審査請求。未請求	ま 請求項の数 2(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願平3-331535		(71)出願人	000169466 高砂香料工業株式会社	
(22)出願日	平成3年(1991)11月	月21日	(72)発明者	東京都港区高輪 3 丁目 19番石崎 健郎 東京都大田区蒲田 5 丁目36	:
• •		-	(72)発明者	雲林 秀徳 東京都大田区蒲田5丁目36	6番31号-907
	•		(74)代理人	弁理士 井坂 實夫 (外	1名)

(54)【発明の名称】 水溶性なスルホン酸アルカリ金属塩置換ピナフチルホスフイン遷移金属錯体及びこれを用いた不 斉水素化法

(57)【要約】

【目的】 不斉合成反応の触媒として高い性能を有し、 生成物と分離しやすく、再使用もできる新規なホスフィン錯体を開発すること、及び不斉水素化反応を効率よく 遂行する方法を開発することが本発明の目的である。

【構成】 本発明の新規なホスフィン錯体は、明細書中の一般式(1)で示される化学構造を持ち、特に新規な点は、錯体中のビナフチルホスフィンがスルホン酸アルカリ金属塩基で置換されている点である。また、本発明の不斉水素化方法は、前記の新規なホスフィン錯体を触媒として使用する点に特徴を有する。本発明の新規なホスフィン錯体を触媒として使用すれば、不斉水素化反応の後に、反応生成物と触媒を分離することが容易であり、また、本発明の新規なホスフィン錯体は、不斉水素化反応の触媒として反復して使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学活性ホスフィン錯体が一般式

 $[M(X)_n(Q)(SO_3A-BINAP)]Y$ (1)

(1)

(ただし、式中のMは遷移金属原子を示し、SO3 A-BINAPは式(2)

【化1】

で表わされる第三級ホスフィンを示し、

 $[M(X)_n(Q)(SO_3A-BINAP)]Y$

(ただし、式中のMは遷移金属原子を示し、SO3 A-BINAPは式(2)

【化2】

で表わされる第三級ホスフィンを示し、 Aはアルカリ金属原子を示し、

Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、 n=1のときはMはルテニウムを示し、Qはベンゼンま たはp-シメンを示し、Yは塩素原子、臭素原子または ヨウ素原子を示し、

n=0でMがイリジウムまたはロジウムのときはQは 1、5ーシクロオクタジエンまたはノルボルナジエンを 示し、YはCIO4、PF6 またはBF4を示し、 n=0でMがパラジウムのときはQは π -アリルを示 し、YはCIO4、PF6 またはBF4を示す。)で表 わされるスルホン酸アルカリ金属塩置換ビナフチルホス フィン遷移金属錯体を触媒としてオレフィン、ケトン及 びイミンを不斉水素化する方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、水に対する溶解性をも つ不斉水素化触媒に関し、更に詳細にいえば、ルテニウ ム、ロジウム、イリジウム、パラジウム等の遷移金属 Aはアルカリ金属原子を示し、

Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、 n=1のときはMはルテニウムを示し、Qはベンゼンま たはpーシメンを示し、Yは塩素原子、臭素原子または ョウ素原子を示し、

n=0でMがイリジウムまたはロジウムのときはQは 1、5ーシクロオクタジエンまたはノルボルナジエンを 示し、YはCIO4、PF6 またはBF4 を示し、 n=0でMがパラジウムのときはQは π -アリルを示 し、YはCIO4、PF6 またはBF4 を示す。)で表 わされるスルホン酸アルカリ金属塩置換ビナフチルホス フィン遷移金属錯体。

【請求項2】 光学活性ホスフィン錯体が一般式(1)【NAP)] Y (1)

と、水溶性ホスフィン化合物との錯体に関する。別の観点から見れば、本発明は水に対する溶解性をもつ触媒を使用して不飽和化合物を不斉水素化する方法に関する。 【0002】

【従来の技術】従来、有機合成反応に利用できる遷移金属錯体、例えば、不斉水素化反応、不斉異性化反応、不斉シリル化反応等の不斉合成反応に用いられる触媒について数多くの報告がなされている。中でもロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル等の遷移金属に、光学活性な第三級ホスフィン化合物を配位させた錯体は、不斉合成反応の触媒として優れた性能を有するものが多く、この触媒の性能を更に高めるために、特殊な構造のホスフィン化合物がこれまでに多数開発されてきた(日本化学会編 化学総説32「有機金属錯体の化学」p. 237~238、昭和57年)。

【0003】とりわけ、2、2'ービス(ジフェニルホ スフィノ) - 1, 1'-ビナフチル(以下、単に「BI NAP」という) は優れた配位子の一つであり、このB INAPを配位子としたロジウム錯体(特開昭55-6 1937号公報)、及びルテニウム錯体(特開昭61-63690号公報)がすでに報告されている。また、 - 2 , 2 ['] ーピス[ジ(p ートリル)ホスフィノ] ー 1 , 1'ーピナフチル(以下、「p-T-BINAP」とい う)を配位子としたロジウム錯体(特開昭60-199 898号公報)及びルテニウム錯体(特開昭61-63 690号公報)についても、不斉水素化反応及び不斉異 性化反応において良好な結果を与えることが報告されて いる。更に、2,2'ービス(ジシクロヘキシルホスフ ィノ) - 1, 1' ービナフチル(以下、「CyBINA P」という)を配位子としたロジウム錯体を触媒として 用いたネロールの不斉水素化反応において、光学純度6 6% e e のシトロネロールが得られたとの報告がある

[S. INOUE; "CHEMISTRY LETT ERS", p. 1007~1008 (1985)].

【発明が解決しようとする課題】上述のように、不斉合成反応の触媒としてより高い性能を有する錯体を提供するために、特殊なホスフィン化合物が多数開発されているが、対象とする反応や基質によっては、生成物と触媒の分離、触媒の再使用といった面で未だ充分に満足できない場合があるから、従来の触媒に比べて分離容易な錯体が望まれていた。

[0005]

【課題を解決するための手段】この発明の発明者らは、上記課題を解決すべく、多くのホスフィン化合物について鋭意研究を重ねた結果、BINAPのピナフチル基の代わりに5,5'ースルホン酸アルカリ金属塩ピナフチル基を用いた新規ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が、水に対する溶解性を持ち、生成物との分離が容易となり、また、触媒の再使用も可能となることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。すなわち本発明は次式(3)

[0006] 【化3】

【0007】 (ただし、式中のAはNat Kなどのアルカリ金属原子を示す。)で表わされる2,2'ービス(ジフェニルホスフィノ)ー1,1'ービナフチルー5,5'ージスルホン酸ジアルカリ金属塩、(以下「SO3 AーBINAP」と略記する。)を配位子とする新規な遷移金属錯体に係るものである。 本発明に係るSO3 AーBINAPには(+)体及び(ー)体の光学活性体が存在し、本発明は、これらの(+)体及び(ー)体を含むものである。

【0008】(錯体の具体例)本発明ではSO3 A-BINAPは、配位子として遷移金属とともに錯体を形成する。この錯体を形成する遷移金属としては、ロジウム、イリジウム、パラジウム、ルテニウム等が挙げられ、形成される錯体としては下記のもの等が挙げられる。

[Rh (COD) (SO3 A-BINAP)] CIO4 (ただし、式中のCODは、1, 5-シクロオクタジエンを意味する。以下同様とする。) [Rh (NBD) (SO3 A-BINAP)] CIO4 (ただし、式中のNBDはノルボルナジエンを意味す る。以下同様とする。) [Rh (COD) (SO3 A-BINAP)] BF4 [Rh (NBD) (SO3 A-BINAP)] BF4

[Rh (COD) (SO3 A-BINAP)] BF4
[Rh (NBD) (SO3 A-BINAP)] BF4
[Rh (COD) (SO3 A-BINAP)] PF6
[Rh (NBD) (SO3 A-BINAP)] PF6
[Ir (COD) (SO3 A-BINAP)] CIO4
[Ir (COD) (SO3 A-BINAP)] BF4
[Ir (COD) (SO3 A-BINAP)] PF6
[Ir (NBD) (SO3 A-BINAP)] PF6
[Ir (NBD) (SO3 A-BINAP)] BF4
[Ir (NBD) (SO3 A-BINAP)] BF4
[Ir (NBD) (SO3 A-BINAP)] PF6
[Pd (\(\eta^3 - \text{C3}\) H5) (SO3 A-BINAP)]
CIO4

(ただし、式中の η^3 $-C_3$ H_5 $は<math>\pi$ - アリル基を意味する。以下同様とする。)

[Pd $(\eta^3 - C_3 H_5)$ (SO₃ A-BINAP)] BF₄

[Pd $(\eta^3 - C_3 H_5)$ (SO₃ A-BINAP)] PF₆

[RuI (p-Cymene) (SO3 A-BINA P)] I

[RuBr (p-Cymene) (SO3 A-BINA P)] Br

[RuCl (p-Cymene) (SO3 A-BINA P)] Cl

[Rul (C6 H6) (SO3 A-BINAP)] I [RuBr (C6 H6) (SO3 A-BINAP)] B

[RuCI (C6 H6) (SO3 A-BINAP)] C

【0009】(製造方法)本発明に係る遷移金属錯体を 製造する方法としては、例えばJ. A. Osborn ь; "J. Am. Chem. Soc. "<u>93</u>, р. 23 97 (1971) に報告されている [Rh (COD) (dppe)] CIO4 (ただし、式中のdppeは 1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンを意味す る。)の合成法と同様の方法が挙げられる。すなわち、 [Rh (COD) 2] CIO4 を原料とし、SO3 A-BINAPをメタノール、エタノールまたは水のような 溶媒単独か、あるいはこれらの混合溶媒中で、室温で3 0分ないし一晩反応させた後、溶媒を減圧下に留去する ことによって、[Rh (COD) (SO3 A-BINA P)] C | O4 を定量的に合成することができる。ま た、M. Greenらによって "J. Chem. So c., "(A)p. 2334 (1971) に報告されて いる [Ir (COD) (dppe)] BF4 の合成法と 同様に、[Ir(COD)(CH3 CN)2] BF4を 原料とし、SO3 A-BINAPをメタノール、エタノ

ールまたは水のような溶媒単独か、あるいはこれらの混合溶媒中で、室温で30分ないし一晩反応させた後に溶媒を減圧下に留去することによって [Ir(COD)(SO3A-BINAP)] BF4を定量的に合成することができる。

【0010】さらに、大塚らによって"Chem. Le t t. ", p. 157 (1986) に報告されている [Pd $(\eta^3 - C_3 H_5)$ (dppe)] CIO4 の合 成法と同様に、 [Pd(η^3 -C3 H5) CI] 2 を原 料とし、SO3 A-BINAPをNaCIO4 の存在 下、水ーメタノール混合溶媒中で反応させることによ $9. [Pd (\eta^3 - C3 H5) (SO3 A-BINA)]$ P)] CIO4 を合成することができる。あるいはま た、高谷らによって、"J. Chem. Soc., Che m. Commun. "のp. 609 (1991) に報告. されている [Rul (p-Cymene) (BINA P)] Iの合成法と同様に、[Rul2 (p-Cyme ne)] 2 を原料とし、SO3 A-BINAPをメタノ 一ル溶媒中で、室温で30分ないし一晩反応させた後、 溶媒を減圧下に留去することによって【Rul(p-C ymene) (SO3 A-BINAP)] Iを定量的に 合成することができる。

【0011】(用途)このようにして得られた遷移金属錯体は、不斉合成反応、例えば、アセト酢酸エステル類やイミン類の不斉水素化反応の触媒として用いると、水溶液中で反応を行うことができ、また、通常の有機溶媒中で反応を行い、触媒を水層に移行した後、水素化生成物と触媒の分離を容易に行うことができる。また、本発明に係るSO3 A-BINAPの(+)体又は(-)体のいずれか一方を選択し、これを配位子とした遷移金属錯体を触媒として用いることにより、不斉合成反応において所望する絶対配置の目的物を得ることができる。

[O.O.1.2]

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に 説明するが、本発明はこれらに限定されるものではな い。なお、以下の測定には次の機器を用いた。

NMR: AM-400型装置(400MHz)(ブルッカー社製)

内部標準物質: ¹ H-NMR…テトラメチルシラン 外部標準物質: ³¹P-NMR…85%リン酸

旋光度: DIP-4型装置(日本分光工業(株)製) 光学純度: 高速液体クロマトグラフィーL-6000 [(株)日立製作所製]

検出器: UV検出器L-4000UV [(株)日立製作

化学純度:高速液体クロマトグラフィーLー6000 [(株)日立製作所製]

検出器: UV検出器L-4000UV [(株) 日立製作所製]

元素分析:CHN2400(パーキンエルマー社製)

化学純度:ガスクロマトグラフィー [ヒューレットパッカード社製]

カラムHP-1 0.25 $mm\phi \times 25m$

光学純度:ガスクロマトグラフィー GC-9A

[(株)島津製作所製]

カラムPEG-HT 0.25mmφ×25m 【0013】実施例1

(+)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'ーピナフチルー5, 5'ージスルホン酸ナトリ ウム ((+) -SO3 Na-BINAP) の合成氷冷下 95%H2 SO4 (20ミリリットル) に30%SO3 -H2 SO4 (40ミリリットル)をゆっくり滴下し た。この溶液に(+)-BINAP10g(16ミリモ ル)を加え、攪拌を行いながら徐々に加温し、40℃で 2時間攪拌した。次に水冷下、NaOH水溶液(NaO H94g、水360ミリリットル)へ反応溶液を滴下し た。このとき生じた沈殿物を濾過回収し、水洗し、減圧 にて乾燥させた。得られた固体にエタノール2リットル を加え1時間加熱還流、その後、不溶物を濾別し、溶液 を濃縮乾固した。得られた固体からエタノール200ミ リリットルで再結晶を行い、4.88gの(+)-2. 2'ーピス(ジフェニルホスフィノ)ー1,1'ーピナ フチルー5、5'ージスルホン酸ナトリウムを得た。収 率は37%であった。

【0014】融点 >300℃

 $^{1}H-NMR$ (CD3 OD) δ

6. 76~7. 26 (m, 24H) 7. 47~7. 50 (m, 2H)

7. 98~8. 00 (m, 2H) 8. 92~8. 94 (m, 2H)

31P-NMR (CD3 OD) $\delta:-15.8$ (S)

[α] p = +3. 06 (C 0. 45 CH3 OH) 元素分析: (C44H30O6 S2 P2 Na2 (H2 O) 5 として)

計算値 C 57.64 H 4.40 実測値 C 58.05 H 4.13

【0015】実施例2

5 O ミリリットルの枝付フラスコに真島らの方法 [J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 1 2 O 8 (1989)] で合成した [Ru I 2 (P-Cymene] 2 O. 1 O 2 3 g (1.05 × 10-4 モル)と、実施例1で得た (+) - S O 3 Na - B I NAP O. 2 O O 1 g (2.42 × 10-4 モル)を入れ、窒素置換の後にメタノール5 ミリリットルを加え室温で15時間攪拌した。不溶物をセライトにより濾過した後、メタノールを留去し、減圧にて乾燥を行い、O. 29 gのヨードーπーρーシメン [2,2'ーピス(ジフェニルホスフィノ)ー1、1'ーピナフチルー5、5'ージスルホン酸ナトリウム]ョウ化ルテニウム [Ru I (p-Cymene) ((+) - S O 3 Na - B I NA

P)] Iを得た。収率は定量的であった。 ³¹P-NMR (CD3 OD) δ:25.15 (d, J= 59.74 Hz)

40.71 (d, J=59.35Hz)

元素分析: (C54H44O6 S2 P2 Na2 I2 Ruとして)

計算値 C 49.30 H 3.37 実測値 C 48.74 H 3.51 水への溶解度 O.8wt%

【0016】実施例3

50ミリリットルの枝付プラスコにM. Greenらの 方法 [J. Chem. Soc., (A) 2334 (19 7 1年)] で合成した [Ir (COD) (CH₃ CN) 2] BF4 O. 28g (5. 97×10⁻⁴モル) と、実 施例1で得た(+)-SO3 Na-BINAP O. 5 Og(6.05×10-4モルを入れ、窒素置換の後にメ タノール10ミリリットルと水5ミリリットルを加え、 室温で15時間攪拌した。不溶物をセライトにより濾過 した後、溶媒を留去し、減圧にて乾燥を行い0.76g の1、5ーシクロオクタジエンー [2、2'ービス(ジ フェニルホスフィノ)ー1、1'ーピナフチルー5 5' -ジスルホン酸ナトリム] イリジウムテトラフルオ ロボレート [Ir (COD) ((+)-SO3 Na-B INAP)]BF4を得た。収率は定量的であった。 $31P-NMR (CD_3 OD) \delta: 16.04 (S)$ 元素分析: (C52H42O6 S2 P2 Na2 BF4 Ir (H2 O) 5 として)

計算値 C 47.89 H 4.02 実測値 C 48.13 H 3.96 水への溶解度 O.1wt%

【0017】実施例4

50ミリリットルの枝付フラスコにシェンクらの方法 [Inorg. Chem. p. 2334 (1985 年)] で合成した[Rh(C7 H8)2] CIO40. 21g(5.51×10-4モル)と、実施例1で得た (+) -SO3 Na-BINAP 0. 50g (6. 0. 5×10-4モル)を入れ、窒素置換の後に、メタノール 10ミリリットルと水3ミリリットルを加え、15時間 攪拌した。不溶物をセライトにより濾過した後、溶媒を 留去し、減圧にて乾燥を行い0.57gビシクロ[2, 2. 1] ヘプター2, 5ージェンー [2, 2'ービス (ジフェニルホスフィノ) 1, 1'ーピナフチルー5, 5'ービスルホン酸ナトリウム] ロジウムパークロレー ト [Rh (C7 H8) ((+) -SO3 Na-BINA P)] C I O4 を得た。収率は93%であった。 $^{31}P-NMR$ (CD3 OD) $\delta:26.29$ (d, J= 78. 04Hz)

元素分析:(C51H38O10S2 P2 Na2 CIRh(H 2 O)7 として)

計算値 C 49.08 H 4.20

実測値 C 48.75 H 4.03 水への溶解度 O.4wt% 【OO18】使用例1

アセト酢酸エチルの不斉水素化反応

窒素雰囲気下 [Ru I (p-Cymene) ((+) - SO3 Na-BINAP)] I O. 0096g (7.3×10 $^{-6}$ モル)、Na I O. 1164g (7.8×10 $^{-4}$ モル)、Na I O. 1164g (7.8×10 $^{-4}$ モル)、水1.5ミリリットルを100ミリリットルオートクレーブに仕込む。内部を水素ガス置換後、水素圧50Kg/cm²に加圧し、65°で40時間撹拌した。反応終了後、水素を除去し、水100ミリリットルとエーテル100ミリリットルを加えてエーテル抽出を行った。エーテル抽出液を硫酸ナトリウムにより乾燥し、更にエーテルを留去して0.62g (収率63%)の3ーヒドロキシ酪酸エチルを得た。ガスクロマトグラフ (PEG-HT) 分析により転化率は99%であることがわかった。

【0019】また、(一) -3-ヒドロキシ酪酸エチル $0.0542g(4.81\times10^{-4}\pi h)$, (R) -ル酢酸 (MTPA) 0. 10g (4. 27×10-4モ ル)、N. N' ージシクロヘキシルカルボジイミドO. 0891g(4.31×10-4モル)、4ージメチルア ミノピリジン少量に塩化メチレン5ミリリットルを加 え、室温で3時間攪拌した後、溶媒を留去し、固型物に エーテル5ミリリットルを加え、可溶部を取り出し (一) -3-ヒドロキシ酪酸エチルのMTPAエステル を得た。ガスクロマトグラフ(PEG一HT)によるジ アステレオマー比率分析より、(-)-3-ヒドロキシ 酪酸エチルの光学収率は91%eeであった。また本反 応終了後、反応液を窒素気流下に、トルエン20°0ミリ リットルで2回抽出し、生成物である3ーヒドロキシ酪 酸エチルを取り出した後、水層に再び基質1ミリリット ルを加えて同様な条件で水素化を行えば、最初と同じ結 果を得ることができた。すなわち、本錯体は繰返し使用 ができる優れた触媒として利用できる。

【0020】使用例2

アセトフェノンベンジルイミンの不斉水素化反応
(1) 窒素雰囲気下 [Ir (COD) CI] 2 O. O
14g(2.1×10⁻⁵モル) (+) -SO3 Na-B
INAP O. O36g(4.4×10⁻⁵モル)にメタ
ノール3ミリリットルを加え、室温で1時間攪拌した。
(2) 窒素雰囲気下、(1) で得た混合物にアセトフェ
ノンベンジルイミンO. 91g(4.4×10⁻³モル)とメタノール2ミリリットルを100ミリリットルオートクレーブに仕込む。内部を水素ガス置換後、水素圧5OKg/cm²に加圧し、室 温で12時間攪拌した。

反応終了後、水素を除去し、メタノールを留去した後、1モル濃度のNaOH水溶液100ミリリットルと

エーテル100ミリリットルを加え、エーテル層への抽出を行なった。2層を分離後、有機層を硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶媒を留去して0.64g(収率70%)のNーベンジルーαーフェネチルアミンを得た。ガスクロマトグラフ分析より、転化率99%、選択率90

%であった。また、生成物を蒸留後、施光度を測定した。このとき $[\alpha]_0 = -22.78^\circ (C=1.17$ エタノール)であった。

【0021】 【化4】

【0022】使用例3 アミノメチルフェニルケトンの不斉水素化反応 【0023】 【化5】

【0024】窒素雰囲気下にアミノメチルフェニルケトン塩酸塩0.20g(1.2×10⁻³モル)、(Rh(COD)CI)2とSO3 Na-BINAPを混ぜて生成する触媒Rh(COD)((+)-SO3 Na-BINAP)CI 0.0042g(3.9×10⁻⁶モル)、水5ミリリットルを100ミリリットルオートクレーブに仕込む。内部を水素ガスで置換後、水素圧30Kg/cm²に加圧し、室温で64時間攪拌した。反応終了後、水素を除去し、沈殿物を濾過し、1モル濃度のNaOH水溶液100ミリリットルとエーテル100ミリリットルを加え、生成物をエーテル層へ抽出した。2層を分離後、有機層を硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶

媒を留去して0. 09gの2-アミノー1-フェニルエタノールと2-アミノー1-シクロヘキシルエタノールの混合物を得た。反応溶液の高速液体クロマトグラフとガスクロマトグラフ分析より、転化率18%、2-アミノー1-フェニルエタノールと2-アミノー1-シクロヘキシルエタノールの比率1:1であった。混合物をシリカゲルカラム(クロロホルム/メタノール=5/1)により分離精製し、2-アミノー1-フェニルエタノールの施光度を測定した。このとき $[\alpha]$ p=+8. 54%、(C=0. 11, E0. E10 であった。

HPLC条件 カラム:コスモシル(Cosmosil) 5Ph(ナカライテスク社製) 4.6×250mm

移動相: 0. 05M NaH2 PO4 (pH2. 4) 流速 : 1. 0ミリリットル/min.

波長:210nm

[0025]

【発明の効果】本発明に係る水溶性なスルホン酸アルカリ金属塩置換ビナフチルホスフィン化合物は、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム等の遷移金属と錯体を形成し、種々の不斉合成反応の極めて重要な触媒となり、工業的利用価値の高いものである。

【手続補正書】

【提出日】平成3年12月12日 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】 【0023】 【化5】

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月28日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】 実施例1

(**+**) - 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフイノ) -1、1'ーピナフチルー5、5'ージスルホン酸ナトリ ウム((+)-SO3Na-BINAP)の合成 氷冷 下95%H2SO4(20ミリリットル)に30%SO 3-H2SO4 (40ミリリットル) をゆっくり滴下し た。この溶液に(+) -BINAP_10g(16ミリ モル)を加え、攪拌を行いながら徐々に加温し、40℃ で2時間攪拌した。次に水冷下、NaOH水溶液(Na OH94g、水360ミリリットル)へ反応溶液を滴下 した。このとき生じた沈殿物を濾過回収し、水洗し、減 圧にて乾燥させた。得られた固体にエタノール2リット ルを加え1時間加熱還流、その後、不溶物を濾別し、溶 液を濃縮乾固した。得られた固体からエタノール200 ミリリットルで再結晶を行い、4.88gの(+)-2; 2'ーピス(ジフェニルホスフイノ)ー1; 1'ー ビナフチルー5、5'ージスルホン酸ナトリウムを得 た。収率は37%であった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0020 【補正方法】変更 【補正内容】

【0020】使用例2

アセトフェノンベンジルイミンの不斉水素化反応

(1) 窒素雰囲気下 [Ir (COD) CI] 2 0.0 $14g(2.1 \times 10^{-5} \pm l)$ (+) $-SO_3N_{a-}$ BINAP 0.036g(4.4×10-5モル)に メタノール3ミリリットルを加え、室温で1時間攪拌し た。(2)窒素雰囲気下、(1)で得た混合物にアセト フェノンペンジルイミンO. 91g(4.4×10-3) モル)とメタノール2ミリリットルを100ミリリット ルオートクレーブに仕込む。内部を水素ガス置換後、水 素圧50Kg/cm²に加圧し、室温で12時間攪拌し た。反応終了後、水素を除去し、メタノールを留去した 後、1モル濃度のNaOH水溶液100ミリリットルと エーテル100ミリリットルを加え、エーテル層への抽 出を行なった。2層を分離後、有機層を硫酸ナトリウム により乾燥し、溶媒を留去して0.64g(収率70 %) ON-ベンジルー α-フェネチルアミンを得た。ガスクロマトグラフ分析より、転化率99%、選択率90 %であった。また、生成物を蒸留後、施光度を測定し た。このとき [α] $D=-22.78^{\circ}$ (C=1.17 エタノール) であった。

フロントページの続き

(51) Int. CI. 5 識別記号 庁内整理番号 CO7F 9/50 7106-4H 15/00 E 9049-4H C 9049-4H B 9049-4H // BO1J 31/24 Z 7821-4G CO7B 61/00 300 FI

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第2区分 【発行日】平成9年(1997)6月3日

【公開番号】特開平5-170780 【公開日】平成5年(1993)7月9日 【年通号数】公開特許公報5-1708 【出願番号】特願平3-331535 【国際特許分類第6版】

CO7F 15/00 CO7C 211/27 213/00 215/20 215/28 CO7F 9/50 15/00

// BO1J 31/24 C07B 61/00 [FI] A 9450-4H C07F 15/00 C07C 211/27 8517-4H 213/00 215/20 7457-4H 215/28 7457-4H C07F 9/50 9450-4H 15/00 E 9450-4H C 9450-4H B 9450-4H B01J 31/24 Z 9538-4D C07B 61/00

【手続補正書】

【提出日】平成8年8月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

[M(X)]

(ただし、式中のMは遷移金属原子を示し、

SO₃ A-BINAPは式(2)

【化1】

【請求項1】 光学活性ホスフィン錯体が一般式 (1) * (Q)(SO₃ A - B I NA P)]Y (1) SO₃ A

*【補正内容】

【特許請求の範囲】

で表わされる第三級ホスフィンを示し、

Aはアルカリ金属原子を示し、

Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、

n=1 のときはMはルテニウムを示し、Qはベンゼンまたはp-シメンを示し、Yは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、

n = OでMがイリジウムまたはロジウムのときはQは

1,5-シクロオクタジエンまたはノルボルナジエンを*

 $[M(X)_n(Q)(SO_3A-BINAP)]Y$ (1

(ただし、式中のMは遷移金属原子を示し、 SO、A-BINAPは式(2) 【化2】

で表わされる第三級ホスフィンを示し、

Aはアルカリ金属原子を示し、

Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、

n=1 のときはMはルテニウムを示し、Qはベンゼンまたはp-シメンを示し、Yは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、

n = OでMがイリジウムまたはロジウムのときはQは 1, 5 - シクロオクタジエンまたはノルボルナジエンを示し、<math>YはC1O4、PF6 またはBF4 を示じ、

n=OでMがパラジウムのときはQはπーアリルを示し、YはClO,、PF。またはBF。を示す。)で表わされるスルホン酸アルカリ金属塩置換ビナフチルホスフィン遷移金属錯体を触媒としてオレフィン、ケトン及びイミンを不斉水素化する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

[0005]

【課題を解決するための手段】この発明の発明者らは、上記課題を解決すべく、多くのホスフィン化合物について鋭意研究を重ねた結果、BINAPのビナフチル基の代わりに5,5′ースルホン酸アルカリ金属塩ビナフチル基を用い、た新規ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が、水に対する溶解性を持ち、生成物との分離が容易となり、また、触媒の再使用も可能となること

*示し、YはClO。、PF。またはBF。を示し、n = OでMがパラジウムのときはQは $\pi - T$ リルを示し、YはClO。、PF。またはBF。を示す。)で表わされるスルホン酸アルカリ金属塩置換ビナフチルホスフィン遷移金属錯体。

【請求項2】 光学活性ホスフィン錯体が一般式(1)

を見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。すなわち本発明は次式 (2)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0006 【補正方法】変更

【補正内容】

[0006]

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】実施例1

(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル-5,5'-ジスルホン酸ナトリ ウム ((+)-SO₃ Na-BINAP) の合成氷冷下 95%H₂ SO₄ (20m1) & 30%SO₃ -H₂ S 〇。(40ml)をゆっくり滴下した。この溶液に (+) - BINAP10g (16ミリモル) を加え、撹 拌を行いながら徐々に加温し、40℃で2時間撹拌し た。次に水冷下、NaOH水溶液(NaOH94g、水 360ml)へ反応溶液を滴下した。このとき生じた沈 殿物を濾過回収し、水洗し、減圧にて乾燥させた。得ら れた固体にエタノール2リットルを加え1時間加熱還 流、その後、不溶物を濾別し、溶液を濃縮乾固した。得 られた固体からエタノール200m1で再結晶を行い、 4.88gの(+)-2,2'-ビス(ジフェニルホス フィノ) -1, 1' -ビナフチル-5, 5' -ジスルホ ン酸ナトリウムを得た。収率は37%であった。

```
*【補正方法】変更
【手続補正5】
【補正対象書類名】明細書
                                        【補正内容】
【補正対象項目名】0014
                                        [0014]
            融点>300℃
             ^{1} H-NMR (CD<sub>3</sub> OD) \delta
              6. 76 \sim 7. 26 (m, 24H)
                                       7. 47 \sim 7. 50 (m, 2H)
              7. 98 \sim 8. 00 (m, 2H)
                                      8. 92 \sim 8. 94 (m, 2H)
             <sup>3</sup> <sup>1</sup> P-NMR (CD<sub>3</sub> OD) \delta: -15. 8 (S)
                 (\alpha)_{D} = +3.06 (C 0.45 CH<sub>3</sub> OH)
              元素分析: (C44 H30O8S2P2Na2(H2O)5として)
                 計算値 C 57.64 H 4.40
                 実測値 C 58.05
                                     H 4.13
                                      ※と、実施例1で得た(+)-SO, Na-BINAP
【手続補正6】
                                       0.2001g(2.42×10<sup>-4</sup> モル)を入れ、窒
【補正対象書類名】明細書
                                       素置換の後にメタノール5mlを加え室温で15時間撹
【補正対象項目名】0015
                                       拌した。不溶物をセライトにより濾過した後、メタノー
【補正方法】変更
【補正内容】
                                       ルを留去し、減圧にて乾燥を行い、0.29gのヨード
【0015】実施例2
                                       -π-p-シメン[2, 2'-ビス(ジフェニルホスフ
50mlの枝付フラスコに真島らの方法[J. Che
                                       ィノ) -1, 1'-ビナフチル-5, 5'-ジスルホン
m. Soc. Chem. Commun., p. 1208
                                       酸ナトリウム] ヨウ化ルテニウム [Rul (p-Cym
(1989)] で合成した [Rul<sub>2</sub> (p-Cymen
                                       ene) ((+)-SO<sub>3</sub> Na-BINAP)] Iを得
e)]<sub>2</sub> 0.1023g(1.05×10<sup>-4</sup> モル)※
                                       た。収率は定量的であった。
             <sup>3</sup> <sup>1</sup> P-NMR (CD<sub>3</sub> OD) \delta: 25. 15 (d, J=59. 74Hz)
                                   40.71 (d, J = 59.35 Hz)
             元素分析: (Cs4 H44 Os S2 P2 Naz I2 Ruとして)
                    計算値 C49.30
                                     H3. 37
                    実測値 C48.74
                                     H3.51
                    水への溶解度
                               0.8wt%
【手続補正7】
                                      ★例1で得た(+)-SO<sub>3</sub> Na-BINAP 0.50
                                       g (6.05×10<sup>-4</sup> モルを入れ、窒素置換の後にメ
【補正対象書類名】明細書
                                       タノール10m1と水5m1を加え、室温で15時間撹
【補正対象項目名】0016
                                       拌した。不溶物をセライトにより濾過した後、溶媒を留
【補正方法】変更
                                       去し、減圧にて乾燥を行い0.76gの1,5-シクロ
【補正内容】
【0016】実施例3
                                       オクタジエンー[2,2'ービス(ジフェニルホスフィ
50mlの枝付フラスコにM. Greenらの方法
                                       ノ)-1,1'-ビナフチル-5,5'-ジスルホン酸
[J. Chem. Soc., (A) 2334 (1971
                                       ナトリム] イリジウムテトラフルオロボレート [ ] r
年)]で合成した[Ir(COD)(CH, CN)2]
                                        (COD) ((+) -SO, Na-BINAP)]BF
BF 4 0. 28g (5. 97×10 ⁴ モル) と、実施★

▲ を得た。収率は定量的であった。
              ^{3} P-NMR (CD<sub>3</sub> OD) \delta: 16. 04 (S)
              元素分析: (C<sub>5 2</sub> H<sub>4 2</sub> O<sub>8</sub> S<sub>2</sub> P<sub>2</sub> Na<sub>2</sub> BF<sub>4</sub> Ir (H<sub>2</sub> O)<sub>5</sub> として
                     計算値 C 47.89
                                         H 4.02
                     実測値 C 48.13
                                         H 3.96
                                0.1wt% ··
                     水への溶解度
【手続補正8】
                                       50m1の枝付フラスコにシェンクらの方法 [Inor
                                       g. Chem. p. 2334 (1985年)]で合成し
【補正対象書類名】明細書
                                       た[Rh(C<sub>7</sub> H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 0.21g(5.
【補正対象項目名】0017
                                       51×10<sup>-4</sup> モル)と、実施例1で得た(+)-SO
【補正方法】変更
【補正内容】
                                       3 Na-BINAP 0. 50g (6. 05×10<sup>-4</sup>
```

モル)を入れ、窒素置換の後に、メタノール10m1と

【0017】実施例4

水3m1を加え、15時間撹拌した。不溶物をセライト により濾過した後、溶媒を留去し、減圧にて乾燥を行い 0. 57g ビシクロ [2, 2, 1] ヘプター2, 5-ジエンー[2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)],*

*1'-ピナフチル-5,5'-ピスルホン酸ナトリウ ム] ロジウムパークロレート [Rh (C, H,) ((+)-SO₃ Na-BINAP)]CIO₄を得 た。収率は93%であった。

³ P-NMR (CD, OD) δ : 26. 29 (d, J=78. 04Hz) 元素分析: (C。」H。。O」。S2P2Na2CIRh(H2O)っとして

> 計算値 C 49.08 H 4.20 実測値 C 48.75 H 4.03 水への溶解度 0. 4 w t %

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】使用例1

アセト酢酸エチルの不斉水素化反応

窒素雰囲気下 [Rul(p-Cymene) ((+)-SO, Na-BINAP)] | 0.0096g (7. 3×10⁻⁶ モル)、Nal 0.1164g(7.8 ×10⁻⁴ モル)、アセト酢酸エチル1ml (7.5× 10⁻³ モル)、水1.5mlを100mlオートクレ ープに仕込む。内部を水素ガス置換後、水素圧50kg /cm²に加圧し、65℃で40時間撹拌した。反応終 了後、水素を除去し、水100mlとエーテル100m 1を加えてエーテル抽出を行った。エーテル抽出液を硫 酸ナトリウムにより乾燥し、更にエーテルを留去して 0.62g(収率63%)の3-ヒドロキシ酪酸エチル を得た。ガスクロマトグラフ (PEG-HT) 分析によ り転化率は99%であることがわかった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また、(-)-3-ヒドロキシ酪酸エチル 0.0542g(4.81×10⁻⁴ モル)、(R) -(+) -α-メトキシ-α-トリフルオロメチルフェニ ル酢酸 (MTPA) 0. 10g (4. 27×10- 4 モ ル)、N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミドO. 0891g(4.31×10-4 モル)、4-ジメチル アミノピリジン触媒量に塩化メチレン5mlを加え、室 温で3時間撹拌した後、溶媒を留去し、固型物にエーテ ル5m1を加え、可溶部を取り出し(-)-3-ヒドロ キシ酪酸エチルのMTPAエステルを得た。ガスクロマ トグラフ(PEG-HT)によるジアステレオマー比率 分析より、(-)-3-ヒドロキシ酪酸エチルの光学収 率は91%eeであった。また本反応終了後、反応液を

窒素気流下に、トルエン200m1で2回抽出し、生成 物である3-ヒドロキシ酪酸エチルを取り出した後、水 層に再び基質1m1を加えて同様な条件で水素化を行え ば、最初と同じ結果を得ることができた。すなわち、本 錯体は繰返し使用ができる優れた触媒として利用でき

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】使用例2

アセトフェノンベンジルイミンの不斉水素化反応 (1) 窒素雰囲気下 [Ir (COD) C1]₂ 0.0 14g(2.1×10⁻⁵ モル)(+)-SO₃ Na-BINAP 0.036g (4.4×10⁻⁵ モル) に メタノール3m1を加え、室温で1時間撹拌した。 (2)窒素雰囲気下、(1)で得た混合物にアセトフェ ノンベンジルイミンO. 91g(4. 4×10-3 モ ル) とメタノール2m1を100m1オートクレーブに 仕込む。内部を水素ガス置換後、水素圧50kg/cm ² に加圧し、室温で12時間撹拌した。反応終了後、水 素を除去し、メタノールを留去した後 、1モル濃度の NaOH水溶液100mlとエーテル100mlを加 え、エーテル層への抽出を行なった。2層を分離後、有 機層を硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶媒を留去して

0. 64g (収率70%) のN-ベンジル-α-フェネ チルアミンを得た。ガスクロマトグラフ分析より、転化 率99%、選択率90%であった。また、生成物を蒸留 後、施光度を測定した。このとき $[\alpha]_{p} = -22.7$ 8° (C=1.17 エタノール)であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

[0023]

(式中*は不斉炭素原子を示す。)

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】窒素雰囲気下にアミノメチルフェニルケトン塩酸塩0.20g(1.2×10° キル)、(Rh(COD)C1)2とSO。Na-BINAPを混ぜて生成する触媒Rh(COD)((+)-SO。Na-BINAP)C1 0.0042g(3.9×10° モル)、水5m1を100m1オートクレーブに仕込む。内部を水素ガスで置換後、水素圧30kg/cm²に加圧し、室温で64時間撹拌した。反応終了後、水素を除去し、沈殿物を濾過し、1モル濃度のNaOH水溶液1*

* 00 m l とエーテル100 m l を加え、生成物をエーテル層へ抽出した。2層を分離後、有機層を硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶媒を留去して0.09gの2-アミノー1-フェニルエタノールと2-アミノー1-シクロへキシルエタノールの混合物を得た。反応溶液の高速液体クロマトグラフとガスクロマトグラフ分析より、転化率18%、2-アミノー1-フェニルエタノールと2-アミノー1-シクロヘキシルエタノールの比率1:1であった。混合物をシリカゲルカラム(クロロホルム/メタノール=5/1)により分離精製し、2-アミノー1-フェニルエタノールの施光度を測定した。このとき〔α〕。=+8.54、(C=0.11, エタノール)であった。

HPLC条件 カラム:コスモシル (Cosmosil) 5Ph (ナカラ

イテスク社製) 4.6×250mm

移動相: 0.05M NaH₂ PO₄ (pH2.4)

流速 : 1. Oml/min.

波長:210nm